

Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2004
07.05.03日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月17日

出 願 番 号
Application Number:

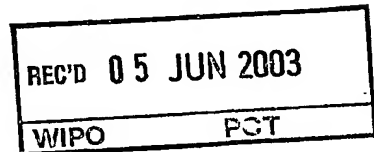
特願2002-114725

[ST.10/C]:

[JP2002-114725]

出 願 人
Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

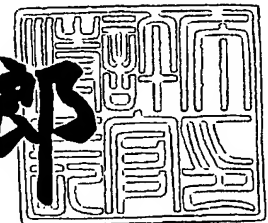


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17-1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3027154

【書類名】 特許願

【整理番号】 P020306

【提出日】 平成14年 4月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 13/50

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 浜田 光夫

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 大橋 英彦

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 三原 和茂

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 千葉 知義

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 中村 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-311549

【出願日】 平成13年10月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704080

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維紙およびそれを用いた燃料電池用多孔質炭素電極基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面積比が 1.05 以上である炭素繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項 2】 前記炭素繊維の平均直径が $5\ \mu\text{m}$ 未満である請求項 1 記載の炭素繊維紙。

【請求項 3】 前記炭素繊維の平均直径が $3\ \mu\text{m}$ を越える請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維紙。

【請求項 4】 前記炭素繊維の平均繊維長が $2\sim 18\text{mm}$ である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維紙。

【請求項 5】 前記炭素繊維の平均繊維長が $3\sim 6\text{mm}$ である請求項 4 記載の炭素繊維紙。

【請求項 6】 湿式抄紙により得られる請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維紙。

【請求項 7】 炭素繊維紙の抄紙方向 (MD) の引張強度とそれと 90° をなす方向 (CMD) の引張強度の比 (MD 強度 / CMD 強度) が $1.0\sim 2.5$ である請求項 6 に記載の炭素繊維紙。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維紙を構成要素として有することを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 9】 水銀圧入法により求められる平均細孔径が $5\sim 40\ \mu\text{m}$ である請求項 8 記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 10】 厚みが $0.05\sim 0.5\text{mm}$ で嵩密度が $0.3\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ であり、かつ、歪み速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 、支点間距離 2cm および試験片幅 1cm の条件での 3 点曲げ試験において曲げ強度が 50MPa 以上でかつ曲げの際のたわみが 1.5mm 以上である請求項 8 または 9 記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 11】 引張強度が 25MPa 以上である請求項 8～10 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 1 2】 長さが 1 m 以上であり、かつ、外径 4 0 c m 以下のロールに巻き取り可能である請求項 8 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 1 3】 炭素繊維以外の炭化物を 1 0 ～ 5 0 質量 % 含む請求項 8 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【請求項 1 4】 炭素繊維紙の抄紙方向 (MD) の面抵抗とそれと 9 0 度をなす方向 (CMD) の面抵抗の比 (MD 面抵抗 / CMD 面抵抗) が 1 . 0 ～ 2 . 5 である請求項 8 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素繊維紙及びそれを用いた燃料電池用多孔質炭素電極基材に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

燃料電池用の電極には、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度、柔軟性、電極製造時や電極を組んだときの圧縮に耐える強度等が必要とされる。また、特に固体高分子型燃料電池はリン酸型燃料電池に比べて小型のものが要求されており、電極も薄型のものが必要とされている。このような燃料電池用の電極としては、炭素繊維紙や炭素繊維織物を基材としたものが主流となっている。特に炭素繊維紙においては、炭素繊維の分散状態が重要であり、炭素繊維同士が開繊せずに収束した状態で紙を形成してしまうと、それにより厚み斑 (ムラ)、ガス透過性の斑が生じたり、電極基材に触媒を均一に塗布することが困難になる等の問題があった。

【 0 0 0 3 】

例えば、特開平 1 1 - 1 8 5 7 7 1 号公報では、炭素繊維化可能な繊維径 1 ～ 4 μ m の繊維、または、繊維径 0 . 5 ～ 3 μ m の炭素繊維を用いた抄紙体が開示されている。このように細径繊維を用いることにより、電極内部の電気抵抗低減

化に寄与するが、紙に加工する時の繊維の分散は非常に困難であり、均一に基材が分散した炭素繊維紙は得がたく、前述した問題が生じた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題点を克服し、炭素繊維の分散が均一でかつ柔軟性を有する燃料電池用電極基材およびこの電極基材を製造するに好適な炭素繊維紙を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、表面積比が1. 0 5以上である炭素繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙である。

【 0 0 0 6 】

この炭素繊維紙において、前記炭素繊維の平均直径が5 μ m未満であることが好ましい。

【 0 0 0 7 】

前記炭素繊維の平均直径が3 μ mを越えることも好ましい。

【 0 0 0 8 】

前記炭素繊維の平均繊維長が2 ~ 1 8 m mであることも好ましく、3 ~ 6 m mであることがより好ましい。

【 0 0 0 9 】

炭素繊維紙が湿式抄紙により得られることも好ましい。

【 0 0 1 0 】

炭素繊維紙の抄紙方向(MD)の引張強度とそれと9 0度をなす方向(CMD)の引張強度の比(MD強度/CMD強度)が1. 0 ~ 2. 5であることも好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明はまた、上記の炭素繊維紙を構成要素として有することを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材である。

【 0 0 1 2 】

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材においては、水銀圧入法により求められる平均細孔径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0013】

また、厚みが $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ で嵩密度が $0.3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であり、かつ、歪み速度 10 mm/min 、支点間距離 2 cm および試験片幅 1 cm の条件での3点曲げ試験において曲げ強度が 50 MPa 以上でかつ曲げの際のたわみが 1.5 mm 以上であることも好ましい。

【0014】

引張強度が 25 MPa 以上であることも好ましい。

【0015】

長さが 1 m 以上であり、かつ、外径 40 cm 以下のロールに巻き取り可能であることも好ましい。

【0016】

炭素繊維以外の炭化物を $10 \sim 50$ 質量%含むことも好ましい。

【0017】

炭素繊維紙の抄紙方向(MD)の面抵抗とそれと 90 度をなす方向(CMD)の面抵抗の比(MD面抵抗/CMD面抵抗)が $1.0 \sim 2.5$ であることも好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素繊維紙には、表面積比が 1.05 以上である炭素繊維を含ませる。

【0019】

炭素繊維はその前駆体繊維の製造方法により、繊維表面構造が平滑になったり、凹凸状になったりする。例えば、炭素繊維の前駆体繊維を湿式紡糸して得られるアクリル繊維表面にはフィブリル構造に由来した凹凸状の構造が形成される。一般にこの表面構造は炭素繊維まで受け継がれる。この表面構造の形態により、繊維の摩擦係数は異なってくる。特に表面積比が高い繊維であると摩擦係数が低くなるため、繊維は収束せずに開繊しやすくなり、好ましい。以上の高い開繊

性の観点から、表面積比が 1.05 以上である炭素繊維では、前記した理由から開繊性が高くなる。これにより、抄紙工程におけるバンドル状の炭素繊維の収束物は減少し、炭素繊維が均一に分散する。

【 0 0 2 0 】

本発明の炭素繊維紙では、収束物を極力減らす観点から、前記炭素繊維が 50 質量%以上、さらに好ましくは 70 質量%以上含まれることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、本発明で用いる高い表面積比を有する上記炭素繊維は平均直径が $5\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。このような細径炭素繊維を用いることにより、多孔質電極基材の曲げ強さや柔軟性そして高い電気伝導性を実現することができる。平均直径が $5\ \mu\text{m}$ 以上の炭素繊維のみであると柔軟性が不足し、繊維間の結着点が多く、このような炭素繊維紙を用いて作製した電極は抵抗が大きくなってしまふ。但し、抄紙における炭素繊維の分散性の観点から平均直径は $3\ \mu\text{m}$ を越えることが好ましい。平均直径を $3\ \mu\text{m}$ より太くすることにより、炭素繊維紙が緻密になってガスの透過性が低下することを防ぐことができ、好ましい。多孔質電極基材のガス透過係数としては、 $50\ \text{ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$ ($5\ \text{ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Pa}$) 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

一方、炭素繊維の平均繊維長は、基材の強度や均一な分散性の観点から、 $2 \sim 18\ \text{mm}$ にすることが好ましく、 $2 \sim 10\ \text{mm}$ とすることがより好ましく、 $3 \sim 6\ \text{mm}$ とするのがさらに好ましい。繊維長が $2\ \text{mm}$ 未満であると繊維同士の絡み合いが少なくなり、基材の強度が弱くなる。また、 $18\ \text{mm}$ を越えると、繊維の分散媒体中への分散性が下がり、分散斑のある炭素繊維紙となる。

【 0 0 2 3 】

本発明の炭素繊維紙に含まれる炭素繊維はポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などいずれであって良いが、機械的強度が比較的高いポリアクリロニトリル系炭素繊維が好ましく、特に用いる炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなることが好ましい。ここでいうポリアクリロニトリル系炭素繊維とは、原料としてアクリロニトリルを主成分とす

るポリマーを用いて製造されるものである。具体的には、アクリロニトリル系繊維を紡糸する製糸工程、 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ の空気雰囲気中で該繊維を加熱焼成して酸化繊維に転換する耐炎化工程、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気中でさらに $300\sim 2500^{\circ}\text{C}$ に加熱して炭化する炭化工程を経て得られる炭素繊維であり、複合材料強化繊維として好適に使用できるものである。そのため、他の炭素繊維に比べて強度が強く、機械的強度の強い炭素繊維紙を形成することができる。このポリアクリロニトリル系炭素繊維は、電極基材の柔軟性維持の観点から、炭素繊維紙中に50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上含まれることが好ましい。

【0024】

本発明の炭素繊維紙はバインダーとして有機高分子化合物を含むことが好ましい。有機高分子化合物としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂やフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱硬化樹脂の他、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体（SBR）、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体（NBR）等のエラストマー、ゴム、セルロースなどを用いることができる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリ酢酸ビニル等が好ましく用いられる。また、その形態としてはパルプ状物や短繊維が適している。ここでいうパルプ状物とは繊維状の幹から直径が数 μm 以下のフィブリルを多数分岐した構造で、このパルプ状物を用いたシート状物は繊維同士の絡み合いが効率よく形成されており、薄いシート状物であってもその取り扱い性に優れているという特徴を有している。また、短繊維とは繊維系または繊維のトウを所定の長さにカットして得られるものである。短繊維の長さは、バインダーとしての結着性や分散性の点から、2から12mmが好ましい。また、有機高分子化合物としてはポリビニルアルコールのパルプ状物もしくは短繊維が好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は300から2500であることが好ましい。ポリビニルアルコールは抄紙工程で

の結着力に優れるため、炭素短繊維の脱落が少なくバインダーとして好ましい。
また、ポリビニルアルコールは電極基材を製造する最終段階の炭素化過程で大部分が分解・揮発してしまい、空孔を形成する。この空孔の存在により、水及びガスの透過性が向上するため好ましい。

【 0 0 2 5 】

炭素繊維紙における有機高分子化合物の含有率は、5～40質量%の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは10～30質量%の範囲である。炭素繊維紙に後述する樹脂を含浸し、焼成して得られる電極基材の電気抵抗を低くするためには、有機高分子化合物の含有量は少ない方がよく、含有率は40質量%以下が好ましい。炭素繊維紙の強度および形状を保つという観点から、含有率は5質量%以上が好ましい。

【 0 0 2 6 】

炭素繊維紙を作製するための抄紙方法としては、液体の媒体中に炭素繊維を分散させて抄造する湿式法や、空気中に炭素繊維を分散させて降り積もらせる乾式法が適用できるが、中でも湿式法が好ましい。また、前述したように炭素繊維同士を結着させるバインダーとして、適量の有機高分子物質を混ぜることが好ましい。これらの有機高分子化合物のパルプ状物あるいは短繊維を炭素繊維に混入する方法としては、炭素繊維とともに水中で攪拌分散させる方法と、直接混ぜ込む方法があるが、均一に分散させるためには水中で拡散分散させる方法が好ましい。このように有機高分子化合物を混ぜることにより、炭素繊維紙の強度を保持し、その製造途中で炭素繊維紙から炭素繊維が剥離したり、炭素繊維の配向が変化したりするのを防止することができる。また、炭素繊維紙を抄紙した後、加熱加圧ロールでホットプレスすることにより、炭素繊維の配向および厚みを均一化することができる。なお、ここで行うホットプレスは抄紙の後処理であり、後述する電極基材製造におけるホットプレスとは異なる。

【 0 0 2 7 】

抄紙は連続で行う方法やバッチ式で行う方法があるが、本発明の炭素繊維紙の製造のためには連続抄紙が好ましい。また、連続的に抄紙した炭素繊維紙において、抄紙方向(MD)とそれと90度の角度をなす横方向(CMD)の炭素繊維

紙の引張強度比（MD強度／CMD強度）は1.0以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。炭素繊維紙のMD強度／CMD強度比は炭素繊維紙中の繊維配向を適正化することで、制御することができる。この比が小さくなるほど炭素繊維紙の厚みが厚くなり易い。したがって、炭素繊維紙の厚みのコントロールの観点から、1.0以上が好ましく、1.2以上がより好ましく、1.3以上がさらに好ましい。また、MD強度／CMD強度は2.5以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。この比の値以下であると、最終的に得られる多孔質炭素電極基材での面内抵抗の異方性が小さくなるため、優れて安定した性能発現する燃料電池となり好ましい。以上の観点から、本発明の多孔質炭素電極基材においては、炭素繊維の抄紙方向（MD）の面抵抗とそれと90度をなす方向（CMD）の面抵抗の比（MD面抵抗／CMD面抵抗）が1.0～2.5であることが好ましい。

【0028】

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、前記高い表面積比を有する炭素繊維を含む炭素繊維紙を構成要素として有することにより、より均一に炭素繊維が分散して、均一な特性を示すものになる。

【0029】

ここでいう燃料電池用多孔質炭素電極基材とは、炭素繊維などの炭素質を主たる構成要素とするもので、水やガス透過性を有し、なおかつ高い導電性を有する基材のことである。

【0030】

また、本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材中には、後述するような熱硬化性樹脂由来の炭化物が炭素繊維間の結着材として含まれていることが好ましい。

【0031】

また、本発明における多孔質炭素電極基材は水銀圧入法によって求められる平均細孔径が5から40 μm であることが好ましい。ここで平均細孔径が5 μm 未満では、ガス透過性が低下する傾向があるという点で不利である。多孔質炭素電極基材のガス透過性としては、50 $\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$ (5 $\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Pa}$) 以上が好ましい。また、平均細孔径が40 μm

を超えると、電極基材の曲げ性能が低下する傾向があるという点で好ましくない

【0032】

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、厚みが0.05～0.5mmでかつ嵩密度0.3～0.8g/cm³であり、歪み速度10mm/min、支点間距離2cm、試験片幅1cmの条件での3点曲げ試験において、曲げ強度が50MPa以上でかつ曲げの際のたわみが1.5mm以上である燃料電池用多孔質炭素電極基材であることが好ましい。

【0033】

多孔質炭素電極基材の厚みは、抵抗値の観点から、0.05～0.5mmが好ましく、0.1mm～0.3mmがより好ましい。厚みが0.05mm未満であると、厚み方向の強度が弱くなり、セルスタックを組んだときのハンドリング性が低下する傾向があるという点で好ましくない。また、0.5mmを越えるとその電気抵抗が高くなる傾向があるという点で、またスタックを積層した際にトータルの厚みが大きくなるという点で好ましくない。嵩密度は0.3～0.8g/cm³が好ましく、0.4～0.7g/cm³がより好ましい。嵩密度が0.3g/cm³未満である場合、電気抵抗が高くなる傾向があり、柔軟性も低下する傾向があるという点で好ましくない。また、0.8g/cm³を越えて高くなるとガス透過性が悪くなる傾向があり、燃料電池の性能が低下する傾向があるという点で好ましくない。

【0034】

本発明の多孔質炭素電極基材の曲げ強度は、歪み速度10mm/min、支点間距離2cm、試験片幅1cmの条件下で、好ましくは50MPa以上、より好ましくは70MPa以上である。50MPa未満であると、取り扱い性が低下する傾向にあり、例えばロールに巻き取る際に割れやすくなる傾向があるという点で不利である。また、曲げ強度を50MPa以上とすることにより、電極基材の曲げの際に亀裂が生じないものとすることができる。さらに、曲げの際のたわみは好ましくは1.5mm以上、より好ましくは2.0mm以上である。たわみをこの範囲とすることにより連続的にロールに巻き取る際も割れにくく、長尺の電

極基材を作製・取り扱いやすい。

【0035】

また、電極基材の引張強度は25MPa以上であることが好ましく、30MPa以上であることがより好ましい。連続でロール状に巻き取る際や、その後の後加工工程を通す際に、張力をかけても破断することなく工程を通過させるため、高い引張強度が必要である。

【0036】

本発明における燃料電池用多孔質炭素電極基材は長さが1m以上であり、外径40cm以下のロールに巻き取り可能であることが好ましい。電極基材が長尺でロールに巻き取ることができれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程のMEA (Membrane Electrode Assembly : 膜電極接合体) 製造も連続で行うことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。このためにも、外径40cm以下、さらに好ましくは30cm以下のロールに巻き取り可能な程度に柔軟であることが好ましい。40cm以下のロールに巻き取り可能な炭素電極基材は柔軟性に優れ、この後工程であるMEA製造工程通過性が良く、好ましい。さらに、40cm以下のロールに巻き取ることができれば、炭素電極基材としての製品形態をコンパクトにでき、梱包や輸送コストの面でも有利である。

【0037】

本発明においては、前述した炭素繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸し、加熱加圧により硬化し、次いで炭素化することにより燃料電池用多孔質炭素電極基材とすることが好ましい。

【0038】

ここで用いる熱硬化性樹脂は常温において粘着性、或いは流動性を示す物でかつ炭素化後も導電性物質として残存する物質が好ましく、フェノール樹脂、フラン樹脂等を用いることができる。前記フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流動性フェノール樹脂に公知の方法によって酸性触媒下においてフェノール類とアルデヒド類

の反応によって生成する、固体の熱融着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできるが、この場合は硬化剤、例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものが好ましい。

【 0 0 3 9 】

フェノール類としては、例えば、フェノール、レゾルシン、クレゾール、キシロール等が用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。また、これらを混合物として用いることができる。これらはフェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

【 0 0 4 0 】

この熱硬化性樹脂はその種類や炭素繊維紙への含浸量により、最終的に多孔質炭素電極基材に炭化物として残る割合が異なってくる。多孔質炭素電極基材を 1 0 0 質量%とした時に、炭素繊維分を除いた熱硬化樹脂由来の炭化物の含有量は、電極基材中の炭素繊維の結着や電極基材柔軟性発現の観点から好ましくは 1 0 から 5 0 質量%、より好ましくは 2 0 から 4 0 質量%である。

【 0 0 4 1 】

熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸する方法としては、絞り装置を用いる方法もしくは熱硬化性樹脂フィルムを炭素繊維紙に重ねる方法が好ましい。絞り装置を用いる方法は熱硬化性樹脂溶液もしくは混合液中に炭素繊維紙を含浸し、絞り装置で取り込み液が炭素繊維紙全体に均一に塗布されるようにし、液量は絞り装置のロール間隔を変えることで調節する方法である。熱硬化性樹脂溶液粘度が比較的低い場合はスプレー法等も用いることができる。また、コーターによる熱硬化性樹脂溶液を塗布する方法も用いることができる。

【 0 0 4 2 】

熱硬化樹脂フィルムを用いる方法は、まず熱硬化性樹脂を離型紙に一旦コーティングし、熱硬化性樹脂フィルムとする。その後、炭素繊維紙に前記フィルムを積層して加熱加圧処理を行い、熱硬化性樹脂を転写する方法である。

【 0 0 4 3 】

本発明における加熱加圧工程は、生産性の観点から、炭素繊維紙の全長にわた

って連続して行うことが好ましい。また加熱加圧に先立って予熱を行うことが好ましい。この予熱工程において、熱硬化性樹脂を軟化させ、その後続く加熱加圧工程にて、プレスにより電極基材の厚みを良好にコントロールできる。予熱した樹脂含浸炭素繊維紙を予熱温度より 50°C 以上高い温度でプレスすることで所望の厚み、密度の電極基材を得ることができる。また、所望の厚み、密度の電極基材を得るために、樹脂含浸炭素繊維紙を複数枚重ねて、加熱加圧を行っても良い。

【 0 0 4 4 】

前記した加熱加圧は、一對のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置あるいは連続式加熱ロールプレス装置を用いて行うことが好ましい。前者の連続式加熱プレス装置は、ベルトで基材を送り出すことになるので、基材にはほとんど張力がかからない。したがって、製造中の基材の破壊は生じにくく、工程通過性に優れる。また、後者の連続加熱式ロールプレス装置は構造が単純であり、ランニングコストも低い。以上、2つの加熱加圧方式は連続で熱硬化性樹脂を硬化するのに適した方法であり、本発明の電極基材の製造に用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記したエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置を用いる際の加圧圧力は線圧で $1.0 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ N/m}$ であることが好ましい。加熱加圧は繊維中に熱硬化性樹脂を十分にしみ込ませ、曲げ強度を上げるために必要な工程である。樹脂を熱硬化させる時に $1.0 \times 10^4 \text{ N/m}$ 以上の線圧で加圧することにより、十分な導電性と柔軟性を生むことができる。また、 $1 \times 10^5 \text{ N/m}$ 以下の線圧で加圧することにより、硬化の際、樹脂から発生する蒸気を十分に外に逃がすことができ、ひび割れの発生を抑えることができる。

【 0 0 4 6 】

加熱加圧処理での加熱温度は、硬化処理時間あるいは生産性の観点から 140°C 以上が好ましく、加熱加圧装置等の設備のためのコストの観点から 400°C 以下が好ましい。より好ましくは $160 \sim 380^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また前記予熱の温度は $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明において、樹脂硬化の後に続く炭素化を炭素繊維紙の全長にわたって連続で行うことが好ましい。電極基材が長尺であれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程のMEA製造も連続で行うことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。具体的には、炭素化は不活性処理雰囲気下にて1000～3000℃の温度範囲で、炭素繊維紙の全長にわたって連続して焼成処理することが好ましい。本発明の炭素化においては、不活性雰囲気下にて1000～3000℃の温度範囲で焼成する炭素化処理の前に行われる、300～800℃の程度の不活性雰囲気での焼成による前処理を行っても良い。

【0048】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

【0049】

実施例中の各物性値等は以下の方法で測定した。

【0050】

〔炭素繊維紙関連〕

1) 炭素繊維の表面積比

評価する炭素繊維から単繊維を取り出し、1.5cm長に切断し、数本をヘモカバーガラス上にのせ、両端を市販の誤字修正用の修正液で固定して試料とした。そして、原子間力顕微鏡（セイコーインスツルメンツ製、SPI13700/SPA-300）によりオリンパス社製のカンチレバー（SI-DF20）を使用してDFMモードにて測定を行った。測定点数は1点で行った。各単繊維表面の任意の2.5μm×2.5μmの範囲を測定し、得られた測定画像を二次元フーリエ変換し、繊維表面の曲率に相当する低周波成分をカットした後、逆変換を行い、繊維表面上の凹凸の画像を得た。この画像からクロスセクションモードで表面積比を算出した。

【0051】

2) 炭素繊維直径

炭素繊維の直径は、JIS R-7601記載のヘリウムネオンレーザーによる測定（Anritsu社製 SLB DIA MEASURING SYS

TEM)を行った。100本の炭素繊維について前記測定を行い、その平均値をもって炭素繊維の平均直径とした。

【0052】

3) 炭素繊維紙の強度比

炭素繊維紙のMD、CMDの各方向が引張方向になるように、 $15 \times 25 \text{ mm}$ のサイズに、各6枚ずつ試験片を切り取り、JIS P 8113に準拠して引張強度を測定した。

【0053】

4) 炭素繊維の分散状態

任意に取り出した $30 \times 20 \text{ cm}$ のサイズのサンプルを目視にて観察し、 3 mm 角以上の未開織部分が2個以下を○、3個から5個を△、6個以上を×とした。

【0054】

〔電極基材関連〕

5) 電極基材の平均細孔径

公知の水銀圧入法により求められる容積基準メジアン細孔直径を平均細孔径とした。なお、水銀ポロシメーターはQuantachrome社製 Pore Master-60を用いた。

【0055】

6) 厚み、坪量、嵩密度、電極基材中の炭素繊維以外の炭化物比率

厚み測定装置ダイヤルシックネスゲージ7321（ミットヨ製）を使用し、測定した。なお、このときの測定子の大きさは、直径 10 mm で測定圧力は 1.5 kPa で行った。

【0056】

坪量は $300 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ に切断した電極基材の質量を測定して求めた。

【0057】

嵩密度は実測した厚み、坪量を用いて、以下の式により算出した。

【0058】

【数 1】

$$\text{高密度}(g/cm^3) = \frac{\text{坪量} \times 1000}{\text{厚み}}$$

【0 0 5 9】

また、電極基材中の炭素繊維以外の炭化物の比率は以下の式から算出した。

【0 0 6 0】

【数 2】

(電極基材中の炭素繊維以外の炭化物比率) =

$$\frac{[(\text{電極基材の坪量}) - (\text{炭素繊維紙の坪量} \times \text{炭素繊維紙中の炭素繊維の割合})]}{\text{電極基材の坪量} \times 100}$$

【0 0 6 1】

7) 電極基材の曲げ強度

電極基材のMDが試験片の長辺になるように、80×10mmのサイズに10枚切り取る。曲げ強度試験装置を用いて、支点間距離は2cmにし、歪み速度10mm/minで荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの破断荷重を10枚の試験片に対し測定し、次式より求めた。

【0 0 6 2】

【数 3】

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = \frac{3PL}{2Wh^2}$$

P : 破断荷重 (N)

L : 支点間距離 (mm)

W : 試験片の幅 (mm)

h : 試験片の高さ (mm)

【0 0 6 3】

8) 電極基材のたわみ

上記7)と同様に、支点間距離は2cmにし、歪み速度10mm/minで荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの移動距離測定によって求めた。

【0064】

9) 面抵抗

電極基材を $10 \times 2 \text{ cm}$ のサイズに切り取り、の片面に 2 cm の間隔をあけて銅線をのせ、4端子法にて、 10 mA/cm^2 の電流密度で電流を流した時の抵抗を測定した。この測定をMD方向とCMD方向で行い、MD/CMDの抵抗比を求めた。

【0065】

10) 気体透過係数

ガーレー式デンソメーターを使用し、 0.79 cm^2 の孔径で 200 mm^3 の気体が通過する時間を測定し、算出した。

【0066】

11) 貫通抵抗の測定

電極基材の厚さ方向の貫通抵抗は試料を銅板にはさみ、銅板の上下から 1 MPa で加圧し、 10 mA/cm^2 の電流密度で電流を流したときの抵抗値を測定し、次式より求めた。

【0067】

【数4】

$$\text{貫通抵抗}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = \text{測定抵抗値}(\Omega) \times \text{試料面積}(\text{cm}^2)$$

【0068】

12) 電極基材の引張強度測定

電極基材を幅 15 mm 、試長 100 mm 、引張速度 2 mm/min で引張測定を行った。測定は10回行い、その平均値を引張強度とした。

【0069】

〔実施例1〕

公知の湿式紡糸により得られたポリアクリロニトリル(PAN)系繊維を公知の方法により焼成することで、表面積比 1.09 、平均繊維径 $4 \mu\text{m}$ の炭素繊維を得た。この炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

【0070】

次にこの短繊維束を湿式短網連続抄紙装置のスラリータンクで水中に均一に分

散させ、開繊し、十分に分散したところにバインダーであるポリビニルアルコール（PVA）の短繊維（クラレ株式会社製VBP105-1 カット長3mm）を炭素繊維とPVAとの合計量に対して14質量%となるように均一に分散させ、送り出した。送り出されたウェブを短網板に通し、ドライヤー乾燥後、長さ20mの炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙について前述した評価を行ったところ、良好な分散状態であった。結果を表1にまとめた。

【0071】

次に、ディップニップ法により熱硬化性樹脂を含浸させた。すなわち、この炭素繊維紙をフェノール樹脂（フェノライトJ-325・大日本インキ化学（株）製）の20質量%メタノール溶液のトレイに、連続的に送り込み、絞り装置にて樹脂を絞り、連続的に熱風を吹きかけ乾燥させ、樹脂含浸炭素繊維紙を得た。このとき炭素繊維紙100質量部に対し、フェノール樹脂を130質量部付着した。

【0072】

次に、この樹脂含浸炭素繊維紙を図1に示した連続式加熱ロールプレス装置にて連続的に加熱加圧し、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂含浸炭素繊維紙1をロールから送り出し、これを離型剤コーティング基材2で挟んだ状態で予熱ゾーン4、引き続いて加熱加圧ゾーン5に送り、その後離型剤コーティング基材2を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は198℃、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は300℃、プレス圧力は線圧 $1.5 \times 10^4 \text{ N/m}$ であった。

【0073】

その後、30cm幅で20m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、窒素ガス雰囲気中にて2000℃の連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化することで長さ20mの炭素電極基材を連続的に得て、外径30cmの円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

【0074】

〔実施例2〕

実施例 1 と同様に、平均繊維径が $3.5 \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.07 である PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

【0075】

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表 1 に示した。

次に、実施例 1 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 114 質量部の樹脂を含浸した後、樹脂含浸炭素繊維紙を図 2 に示した一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置（ダブルベルトプレス装置：DBP）にて連続的に加熱プレスし、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂含浸炭素繊維紙 1 を離型剤コーティング基材 2 の間に配置し、樹脂含浸炭素繊維紙 1 および離型剤コーティング基材 2 を続ベルト装置 3 a、3 b の間に送り、予熱ゾーン 4、引き続いて加熱加圧ゾーン 5 に送った。その後は図 1 のロールプレス装置と同様、離型剤コーティング基材 2 を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。連続ベルト装置 3 a、3 b はそれぞれ回転することにより樹脂含浸炭素繊維紙 1 等を搬送する。なお、このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 198°C 、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 300°C 、プレス圧力は線圧 $2.0 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

【0076】

その後、30 cm 幅で 50 m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。基材の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

【0077】

【実施例 3】

実施例 1 と同様に、平均繊維径が $4.2 \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.12 の PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

【0078】

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表 1 に示した。

【0079】

次に、実施例1と同様な方法で、炭素繊維紙100質量部に対して136質量部の樹脂を含浸した後、実施例2と同様にDBPにて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は160℃、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は300℃、プレス圧力は線圧 $2.5 \times 10^4 \text{ N/m}$ であった。

【0080】

その後、30cm幅で50m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例1と同様に炭素化することで長さ50mの電極基材を連続的に得て、外径30cmの円筒型紙管に巻き取った。基材の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

【0081】

〔実施例4〕

実施例3と同様に、平均繊維径が $4.2 \mu\text{m}$ 、表面積比が1.12のPAN系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が3mmの短繊維を得た。実施例1と同様にPVAをバインダーとして用い、長さ100mの炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表1に示した。

【0082】

次に、実施例1と同様な方法で、炭素繊維紙100質量部に対して148質量部の樹脂を含浸した後、実施例2と同様にDBPにて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は180℃、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は300℃、プレス圧力は線圧 $1.0 \times 10^4 \text{ N/m}$ であった。

【0083】

その後30cm幅で長さ100m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例1と同様に炭素化することで長さ100mの電極基材を連続的に得て、外径15cmの円筒型紙管に巻き取った。基材の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

【0084】

〔実施例 5〕

実施例 1 と同様に、平均繊維径が $4\ \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.09 の PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

【0085】

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 100 m の炭素繊維紙を得た。

【0086】

次に、キスコーターにより熱硬化性樹脂を炭素繊維紙の両面に塗布する方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して、83 質量部の樹脂を含浸した後、樹脂含浸炭素繊維紙を実施例 2 と同様な方法でプレス硬化を行い、30 cm 幅で 100 m 長さの樹脂硬化炭素繊維紙を得た。これを 300°C から 600°C の窒素ガス雰囲気下での前処理を行ってから、窒素ガス雰囲気中にて 2000°C の連続焼成炉において 10 分間加熱し、炭素化を行った。最終的に長さ 100 m の炭素電極基材を連続的に得て、外径 18 cm の円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

【0087】

〔実施例 6〕

平均繊維径が $7.2\ \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.13 の PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 6 mm の短繊維を得た。

【0088】

実施例 1 と同様にバインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。

【0089】

次に、実施例 1 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 100 質量部の樹脂を含浸した後、実施例 2 と同様に DBP にて樹脂の硬化処理を行った。

【0090】

その後、30 cm 幅で 50 m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。基材の分散は均一であり、柔軟な電極基材であった。

評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 1 】

〔比較例 1〕

平均繊維径が $4.1 \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.02 の PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

【 0 0 9 2 】

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。しかしながら、炭素繊維の分散が均一でなかった。得られた炭素繊維紙の評価結果は表 1 に示した。

【 0 0 9 3 】

次に、実施例 1 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 136 質量部の樹脂を含浸した後、実施例 2 と同様に DBP にて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 128°C 、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 280°C 、プレス圧力は線圧 $2.5 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

【 0 0 9 4 】

その後、30 cm 幅で 50 m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の炭素電極基材を連続的に得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

表 1. 炭素繊維紙の評価結果

	繊維 表面積比	平均繊維径 ／平均長さ	組成 炭素繊維 ／PVA	引張強度比 MD／CMD	基材の 分散状態
実施例 1	1.09	4.0 μ m／3mm	86／14	1.3	○
実施例 2	1.07	3.5 μ m／3mm	86／14	1.5	○
実施例 3	1.12	4.2 μ m／3mm	85／15	2.0	○
実施例 4	1.12	4.2 μ m／3mm	86／14	2.5	○
実施例 5	1.09	4.0 μ m／3mm	86／14	1.2	○
実施例 6	1.13	7.2 μ m／6mm	86／14	1.4	○
比較例 1	1.02	4.1 μ m／3mm	85／15	3.1	×

【 0 0 9 6 】

【表 2】

表 2. 炭素電極基材の評価結果

	平均細 孔径 (μ m)	厚さ (mm)	電極基材 中の炭素 繊維以外 の炭化物 (質量%)	嵩密度 (g/cm ³)	曲げ 強度 (MPa)	たわみ (mm)	面 抵抗比	気体 透過係数 (*1)	貫通 抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	引張 強度 (MPa)	長さ (m)
実施例 1	13.4	0.227	40.2	0.51	91	1.59	1.29	145 (14.8)	5.19	41.0	20
実施例 2	10.8	0.244	44.1	0.51	83	1.92	1.16	105 (10.7)	8.19	43.2	50
実施例 3	6.4	0.180	39.0	0.63	197	2.92	1.77	32 (3.24)	5.15	41.1	50
実施例 4	24.0	0.228	41.7	0.49	81	2.40	1.88	192 (19.5)	5.70	40.6	100
実施例 5	19.0	0.164	27.0	0.43	83	3.04	1.17	191 (19.5)	4.47	38.5	100
実施例 6	42.3	0.190	37.5	0.41	50	1.90	1.25	1466 (150)	5.12	25.7	50
比較例 1	30.0	0.232	50.3	0.55	92	1.21	2.93	209 (21.3)	5.21	35.0	50

*1 : ml·mm/hr·cm²·mmAq (ml·mm/hr·cm²·Pa)

【0097】

【発明の効果】

本発明により、基材の分散が均一かつ柔軟性を有する燃料電池用電極基材、またこの基材を製造するに好適な炭素繊維紙を得ることができる。本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材を用いることにより優れた性能を有する燃料電池が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素繊維の分散が均一でかつ柔軟性を有する燃料電池用電極基材およびこの電極基材を製造するに好適な炭素繊維紙を提供する。

【解決手段】 表面積比が1.05以上である炭素繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。この炭素繊維紙を構成要素として有することを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.